

DOCKET NO.: 260501US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Norbert STEINER et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08428
INTERNATIONAL FILING DATE: July 30, 2003
FOR: ECOFRIENDLY CATIONIC POLYELECTROLYTES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

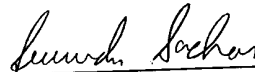
COUNTRY
Germany

APPLICATION NO
102 40 797.5

DAY/MONTH/YEAR
30 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08428.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/ 518595

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED	
14 JAN 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 40 797.5

Anmeldetag:

30. August 2002

Anmelder/Inhaber:

Stockhausen GmbH & Co KG, Krefeld/DE

Bezeichnung:

Kationische Polyelektrolyte mit guter Umweltverträglichkeit

IPC:

C 08 F, C 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

[Handwritten Signature]

[Handwritten Name: Rostermeyer]

Kationische Polyelektrolyte mit guter Umweltverträglichkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische wasserlösliche Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymere aus (Meth)acrylamid, Monomeren auf Basis von kationischen (Meth)acrylsäureestern und Monomeren auf Basis von (Meth)acrylamiden und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren deren Herstellung und Verwendung, sowie Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, die solche Polyelektrolyte enthalten.

Polymere aus nichtionogenen, anionischen sowie kationischen Vinylpolymeren werden als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, Erz- und Kohleaufbereitung sowie der Papierherstellung verwendet. Von besonderer Bedeutung sind hierbei wasserlösliche, kationische Polyelektrolyte, die in großen Mengen weltweit in Wasseraufbereitungsanlagen, insbesondere zur Verbesserung der Flockung und der Entwässerung der anfallenden Klärschlämme eingesetzt werden und in der Regel Polymere aus kationisierten Acrylsäurederivaten oder Methacrylsäureestern bzw. Copolymerisate dieser Ester aus Acrylamid sind.

So beschreibt die DE 35 44 909 Copolymere von Dimethylaminopropylacrylamid (Dl-MAPA) und Acrylamid (AA), in denen das DIMAPA entweder mit Mineralsäuren neutralisiert oder mit quaternisierenden Agentien quaterniert ist und einen Anteil an kationischen Monomeren zwischen 4 und 80 mol-% sowie einen Quotienten aus Viskosität und molarem Anteil an kationischer Komponente von größer als 200 aufweisen. Solche Copolymerisate zeichnen sich durch eine sehr gute Lager- und Hydrolysestabilität aus und haben deshalb Vorteile in der Schlammentwässerung.

DE 199 41 072 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von mindestens einem Monomeren, wobei mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäss einem wiederkehrenden Muster geändert wird. Nach diesem beschriebenen Verfahren sind u.a. Copolymere und auch Terpolymere durch Polymerisation der Monomeren (Meth)acrylamid sowie Monomeren auf Basis von (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden erhältlich.

EP 0 649 820 beschreibt Terpolymere aus Acrylamid, Acrylsäure und kationischen Monomeren in Kombination mit Erdalkalisalzen und deren Verwendung in der

Schlammmentwässerung. Die hieraus hergestellten Schlammmentwässerungsmittel haben eine verbesserte Löslichkeit und Lagerstabilität.

In der US 4,889,887 werden Terpolymere von (Meth)acrylamid, Monomeren auf Basis von (Meth)acrylsäureestern und Monomeren auf Basis von (Meth)acrylamiden beschrieben, die als Bestandteil saurer Verdickungsmittel verwendet werden und deren Einsatz Verwendung in der Erdöl- und Erdgasgewinnung beschrieben. Terpolymere werden mit HCl versetzt, um sie zu vernetzen.

10 Wie der bereits oben genannten DE 35 44 909 entnommen werden kann, weisen die üblicherweise zur Flockung eingesetzten Polymeren auf Basis kationisierter (Meth)acrylsäureester eine Reihe von Nachteilen auf:

15 Insbesondere ist die Lagerfähigkeit solcher Polymeren sehr begrenzt, weil für den Einsatz als Flockungsmittel aus diesen Polymeren verdünnte 0,1 bis 0,3%-ige wässrige Lösungen hergestellt werden müssen. Solche Lösungen sind aufgrund der hydrolyseanfälligen Estergruppen in den Polymeren nur wenig haltbar. So wird in dem Dokument berichtet, daß die Stabilitätsdauer von Acrylderivaten in Lösewässern mit pH-Werten von 7,0 bis 7,5 nur einige Stunden und bei Methacrylderivaten ca. 24 Stunden beträgt.

20

Um die anwendungstechnischen Eigenschaften und Lagerstabilität aufgrund dieser Hydrolyseunbeständigkeit aufrechtzuerhalten, ist es bekannt, Produkten mit solchen Copolymeren - als Beispiel sei hier das Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat (ADA-ME-Quat) genannt, das mit Methylchlorid quaterniert ist oder anderen esterbasierenden kationischen Monomeren, eine organische oder anorganische Säure zuzusetzen. Trotz dieser Maßnahme nimmt die Aktivität der Lösungen solcher Polymere jedoch sehr schnell ab. Die Halbwertszeit beträgt hier nur zwei bis drei Tage. Daher haben Anwender, die über längere Zeiträume z.B. über das Wochenende die Dosierung unterbrechen, insbesondere bei Kammerfilterpressen Probleme die angesetzte Lösung zu einem späteren Zeitpunkt weiter zu verarbeiten

30

Weiterhin nachteilig an solchen kationischen Polyelektrolyten ist, dass sie eine hohe akute aquatische Toxizität abhängig von der Ladungsdichte aufweisen. Ab einer Ladung von ca. 15 Gew.-% ist die Fischtoxizität solcher Polymere < 10 mg/l (OECD 203).

35 So haben z.B. quaternisierte auf (Meth)acrylamid-basierende Copolymere ab einer

Kationenaktivität von 20 Gew.-% eine so hohe aquatische Toxizität, dass solche Produkte als umweltgefährdend zu kennzeichnen sind. Chang et al. konnten jedoch zeigen, dass Polymere auf Basis quaternierter (Meth)Acrylsäureester durch Hydrolyse in die entsprechenden anionischen Polymere überführt werden, die eine deutlich geringere Toxizität haben (vgl. Chang et al., "Water Science Technology", Vol. 44, No 2-3, 461 – 468, 2001).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, umweltverträglichere Polymere bereitzustellen, die zur Entwässerung von Klärschlämmen, der Trinkwasseraufbereitung oder der Papierherstellung verwendet werden können, die sich schnell und vollständig in wässrigem Medium lösen, eine hohe Wirksamkeit in der Anwendung sowie gute Lagerstabilität haben, welche die Nachteile eines schnellen Wirksamkeitsverlusts nicht aufweisen und innerhalb von wenigen Tagen vollständig zu niedrig-toxischen Produkten abgebaut werden können.

Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann durch kationische wasserlösliche Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymere, die durch Polymerisation der Monomeren von (Meth)acrylamid, einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem (Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich sind, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch einen Toxizitätsindex

$$F_I = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$$

mit

Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers

Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers gekennzeichnet ist.

Unter Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Stoffmengenanteil in mol-% an allen kationischen Monomeren im Polymer verstanden.

Unter Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Stoffmengenanteil in mol-% des Estertyp-Monomers im Polymer verstanden.

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte weisen eine Gesamtladung von 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 8 bis 90 und besonders bevorzugt 20 bis 80 mol-% auf, wobei sie eine Lösungsviskosität gemessen als 1 %-ige Lösung in 10 %iger NaCl-Lösung von 10 bis 2000 mPas, bevorzugt 80 bis 1500 mPas und besonders bevorzugt eine Lösungsviskosität von 100 bis 1200 mPas besitzen.

Insbesondere bevorzugt sind Polyelektrolyte, die 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 7 bis 20 Gew.-% eines hochkationischen, niedrigmolekularen Polyelektrolyten enthalten.

Erfindungsgemäß werden als kationische Monomere auf Basis von (Meth)acrylsäureestern vorzugsweise kationisierte Ester der (Meth)acrylsäure verwendet, die ein quaternisiertes N-Atom enthalten. Vorzugsweise werden quaternierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit C₁ bis C₃ in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen eingesetzt. Insbesondere mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalze von Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Diethylaminomethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat und Diethylaminopropyl(meth)acrylat. Besonders bevorzugt ist Dimethylaminoethylacrylat, das mit einem Alkylhalogenid, insbesondere mit Methylchlorid oder Benzylchlorid oder Dimethylsulfat quaterniert wird (ADAME-Quat).

Als kationische Monomere werden Monomere auf Basis von (Meth)acrylamiden verwendet, die ein quaternisiertes N-Atom enthalten. Vorzugsweise werden quaternierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide mit C₁ bis C₃ in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Dimethylaminopropylacrylamid, das mit einem Alkylhalogenid, insbesondere Methylchlorid oder Benzylchlorid oder Dimethylsulfat quaterniert ist.

Hydrolysestabile kationische Monomere können neben den oben beschriebenen Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden alle Monomere sein, die nach dem Hydrolysetest nach OECD als stabil anzusehen sind, wie z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid oder wasserlösliche, kationische Styrolerivate.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind als kationische Polyelektrolyte Terpolymere von Acrylamid, 2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde (ADAME-Q) und 3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert (DIMAPA-Q) ist.

5

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte können nach bekannten Verfahren, wie z.B. Emulsions-, Lösungs-, Gel-, und Suspensionspolymerisation, vorzugsweise der Gel- und Lösungspolymerisation hergestellt werden. Erfindungswesentlich ist jedoch, daß die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch den oben genannten Toxizitätsindex

10 $F_1 = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$

mit

Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers

Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers
gekennzeichnet ist.

15

Vorzugsweise werden solche Polyelektrolyte dadurch hergestellt, dass in einer wässrigen Lösung die Kombination der kationischen Monomeren auf Basis von (Meth)acrylsäureestern und Monomeren auf Basis von (Meth)acrylamiden und (Meth)acrylamid und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren vorlegt und die Polymerisation initiiert. Während der Polymerisation bildet sich aus der Monomerlösung ein festes Gel, das anschließend zerkleinert, getrocknet und vermahlen wird.

20

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte aus den oben angeführten Monomeren in wässriger Lösung polymerisiert. Die dabei erhaltene Lösung kann direkt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte verwendet werden.

Die Polymerisation wird vorzugsweise als adiabatische Polymerisation durchgeführt und kann sowohl mit einem Redoxsystem als auch mit einem Photoinitiator gestartet werden. Außerdem ist eine Kombination von beiden Start-Varianten möglich. Das Redox-Initiatorsystem besteht aus mindestens zwei Komponenten - einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel und einem organischen oder anorganischen Reduktionsmittel. Häufig werden dabei Verbindungen mit Peroxideinheiten verwendet, z.B. anorganische Peroxide wie Alkalimetall- und Ammoniumpersulfat, Alkalimetall- und Ammoniumperphosphate, Wasserstoffperoxid und dessen Salze, insbesondere Natriumperoxid, Bariumperoxid oder organische Peroxide wie Benzoylperoxyd, Butyl-

35

hydroperoxid oder Persäuren wie Peressigsäure. Daneben können aber auch andere Oxidationsmittel eingesetzt werden, z.B. Kaliumpermanganat, Natrium- und Kaliumchlorat, Kaliumdichromat usw. Als Reduktionsmittel können schwefelhaltige Verbindungen wie Sulfite, Thiosulfate, Sulfinsäure, organische Thiole, wie z.B. Ethylmercaptan, 2-Hydroxyethanthiol, 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglykolsäure und andere verwendet werden. Daneben sind Ascorbinsäure und niedervalente Metallsalze einsetzbar, vorzugsweise Kupfer(I)-, Mangan(II)- und Eisen(II)-Salze. Auch Phosphorverbindungen können verwendet werden, z.B. Natriumhypophosphit. Im Falle einer Photopolymerisation wird die Reaktion mit UV-Licht gestartet, das den Zerfall des Starters bewirkt. Als Starter können Benzoin- und Benzoinderivate, wie Benzoinether, Benzil und seine Derivate, wie Benzilketale, Acryldiazoniumsalze, Azoinitiatoren wie z.B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid oder Acetophenonderivate verwendet werden. Die Menge der oxidierenden und der reduzierenden Komponente kann sich im Bereich zwischen 0,00005 und 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent bezogen auf die Monomerlösung und für Photoinitiatoren zwischen 0,001 und 0,1 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,002 bis 0,05 Gewichtsprozent bewegen.

Die Polymerisation wird in wässriger Lösung diskontinuierlich in einem Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich auf einem endlosen Band, wie es beispielsweise in der DE 35 44 770 beschrieben ist, durchgeführt. Diese Schrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung. Der Prozess wird bei einer Temperatur zwischen -20 und 50°C, bevorzugt zwischen -10 und 10°C, gestartet und bei Atmosphärendruck ohne äußere Wärmezufuhr durchgeführt, wobei durch die Polymerisationswärme eine vom Gehalt an polymerisierbarer Substanz abhängige maximale Endtemperatur von 50 bis 150°C erhalten wird.

Nach dem Ende Polymerisation erfolgt eine Zerkleinerung des als Gel vorliegenden Polymerisates.

Das zerkleinerte Gel wird nun diskontinuierlich in einem Umlufttrockenschrank bei 70 bis 150°C, bevorzugt bei 80 bis 130°C getrocknet. Kontinuierlich kann die Trocknung in den gleichen Temperaturbereichen auf einem Bandtrockner oder in einem Wirbelbett-trockner geschehen.

Nach der Trocknung wird das Produkt auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen.

Die erfindungsgemäss besonders bevorzugten wasserlöslichen Terpolymere von Acrylamid, 2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde (ADAME-Q) und 3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert (DMAPA-Q) ist, sind sehr schnell und rückstandsfrei löslich sind.

Vorteilhaft ist hieran, dass Lösungen dieser Produkte, wie in anwendungstechnischen Tests nachfolgend belegt werden wird, auch nach 72 Stunden noch eine hohe Wirksamkeit zeigen. Im Vergleich hierzu haben kationische Polymerisate, insbesondere Copolymeren auf Basis von quaternisierten Methacrylsäureestern, insbesondere vom ADAME-Quat-Typ nach 72 Stunden einen deutlichen Wirksamkeitsverlust. Zudem weisen solche Polymerlösungen vom ADAME-Quat-Typ bereits nach 24 Stunden eine deutliche Trübung auf.

Völlig überraschend wurde darüber hinaus gefunden, dass durch die erfindungsgemässe Kombination von quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem (Meth)acrylsäurederivat als kationische Monomere Polymere erhältlich sind, die schon nach kurzer Zeit in Lösung durch Hydrolyse und Ladungsneutralisation ihre Toxizität verlieren.

So konnte gezeigt werden, dass die Fischtoxizität der wasserlöslichen Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymere in Lösung, die durch Polymerisation der Monomeren (Meth)acrylamid, quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem (Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich sind, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch den oben genannten Toxizitätsindex F_i gekennzeichnet sind, nach 72 Stunden von 6,2mg/l auf >100mg/l drastisch abnimmt, obwohl die anwendungstechnischen Eigenschaften sich nur geringfügig veränderten. Es wurde weiterhin gefunden, dass nur Terpolymere deren Zusammensetzung der obigen Gleichung für den Toxizitätsindex F_i entspricht, diese Eigenschaften haben.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte eine deutlich bessere Entwässerungsleistung auf als entsprechende Produkte des Standes der Technik. Wie nachfolgend experimentell gezeigt wird, zeigte ein nach EP 0 649 820 analog zu Bei-

spiel 3 hergestelltes Terpolymer mit 22,5 mol-% kationischen Monomer (DIMAPA-Q), 22,5 mol-% Acrylsäure und 55 mol-% Acrylamid in den Schlammentwässerungstests eine deutlich geringere Entwässerungsleistung. So lag die Entwässerungsleistung trotz 25% höherer Dosierung der 0,1% Lösung nach 1 Stunde Standzeit deutlich unter der eines erfindungsgemäßen kationischen Terpolymers. Auch nach 3 Tagen Standzeit der Lösung lag die Entwässerungsleistung des erfindungsgemäßen Terpolymers über denen des entsprechenden ADAME-Acrylamid-Copolymers und des amphoteren Polymers nach EP 0649820.

10 Die Lösezeit zur Herstellung einer 0,1%igen Lösung des amphoteren Polymers analog EP 0 649 820 betrug ca. 2 Stunden. Ein Rückstand von ca. 20 g wurde gefunden. Die Fischtoxizität (OECD 203) des Produkts lag über 100mg/l.

15 Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte besonders bevorzugt zur Entwässerung von Klärschlämmen, zur Reinigung von Abwässern oder Aufbereitung von Trinkwässern bzw. zur Herstellung von Papier oder Karton verwendet werden. Darüber hinaus können solche Polyelektrolyte auch in Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen eingesetzt werden, die hier auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

20

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Beispiele

Bestimmung der Lösungsviskosität des Polymeren

- 5 Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter an einer 1,0 %-igen Lösung in 10 %-iger NaCl-Lösung bestimmt. Dabei betrug die Lösezeit eine Stunde.

Bestimmung des Gelgehaltes des Polymeren

- 10 Zur Bestimmung des unlöslichen Anteils wird 1 l einer 0,1 %-igen Lösung in Leitungswasser angesetzt und 60 min bei 300 Upm gerührt. Anschließend wird über ein 0,315 mm Sieb filtriert und mit 5 l Wasser nachgespült. Der Überstand wird in einen Messzylinder überführt und das Volumen bestimmt.

- 15 Folgende Abkürzungen werden verwendet:

ABAH:	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid
DIMAPA-Quat:	3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
ADAME-Quat:	2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
Versenex 80	The DOW Chem. Comp.

Anwendungstechnische Methoden:

Bestimmung des Entwässerungseffektes nach der Siebtest-Methode

- 5 Diese Testmethode ist dem betrieblich zur Anwendung kommenden Entwässerungsverfahren, nämlich der kontinuierlichen Druckfiltration mittels Filterpressen oder Zentrifugalentwässerung in Zentrifugen, angepaßt.

- 10 Mit dieser Methode werden gewöhnlich organische kationische Polymere bezüglich ihrer Eignung zur Konditionierung und Entwässerung von kommunalen oder industriellen Schlämmen geprüft.

- 15 Der Schlamm wird mit der zu prüfenden Flockungshilfsmittel-Lösung unter konstanten Bedingungen (je nach vorhandenem Entwässerungsaggregat) konditioniert. Nach der Konditionierung wird die Schlammprobe auf einem Metallsieb (200 µm Maschenweite) filtriert (= entwässert). Gemessen wird die Entwässerungsdauer (t_E) für eine vorgegebene Filtratmenge und das ablaufende Filtrat in seiner Klarheit in einem Klärkeil (optisch) beurteilt.

- | | | | | |
|----|-----------|------|---|---------------|
| 20 | Klarheit: | "0" | = | keine Klärung |
| | Klarheit: | "46" | = | beste Klärung |

- 25 **Bestimmung der Ionogenität und der Ladungsdichte von polymeren Flockungsmitteln mit dem PCD-Gerät der Firma Müttek**

- 30 Bei der Untersuchung von z.B. Entwicklungsprodukten ist auch die genaue Kenntnis der vorliegenden Ladungsdichte / Ionogenität (kationisch, anionisch, nichtionogen) eines synthetischen Flockungshilfsmittels (FHM) notwendig.

Das PCD-Gerät (Typ:03 pH) von der Fa. Müttek (D-82211 Herrsching) kann dabei sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Bestimmung eingesetzt werden.

Bei der Polyelektrolyttitration werden die Gegenionen durch Zugabe von gegenseitig geladenen Polyionen solange kompensiert, bis die Polymerketten nach außen hin keine Ladungen mehr aufweisen. Dieser Neutralpunkt entspricht dem isoelektrischen Punkt oder Wendepunkt der Titration.

5

Der für diese Neutralisierung notwendige Polyelektrolytbedarf ermöglicht dann, bei entsprechender Kenntnis der zugrundeliegenden Polymerbasis des Produktes, eine Berechnung der Ionogenität.

Erfindungsgemäße Polymere:

- Die erfindungsgemäßen Polymere lassen sich nach üblichen Polymerisationsverfahren herstellen. Vorzugsweise werden diese nach der Gelpolymerisation hergestellt. Beispielsweise sei hierfür die Polymerisation, wie in Beispiel 1 dargestellt:

Beispiel 1:

10 Polymer 1

- In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 240,0 g 50 %-ige wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 406,0 g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 350,0 g 80 %-iger ADAME-Quat-Lösung wurde mit 2,8 g 50 %-iger Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf -0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80°C . Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 μm vermahlen.

Beispiel 2:

Polymere 2 bis 4 und 6 - Terpolymere mit ADAME-Quat und DIMAPA-Quat

Die Synthese erfolgte wieder wie in Beispiel 1 beschrieben, nur wurden die kationischen Monomere und Wassermengen wie in der Tabelle beschrieben verändert.

Polymer	kationische Monomere in Gew.-%	Einwaage Adame-Q	Einwaage DI- MAPA-Q	Einwaage Wasser
2	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 52,5:17,5	262,5 g	116,0 g	302,0 g
3	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 35:35	175,0 g	233,3 g	347,0 g
Vergleichspo- lymer				
4	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 17,5:52,4	87,5 g	349,5 g	327,0 g
6	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 7:63	35 g	420 g	305,0 g

Beispiel 3:

Polymer 5 -analog zu EP 0 649 820

- 10 In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 240 g 50 %-ige wässrige Acrylamid-
lösung vorgelegt und mit 429,0 g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt. Nach
der Zugabe von 233,3 g 60 %-ige DIMAPA-Quat-Lösung und 52,0 g Acrylsäure wurde
mit 45 g 50%-iger Natronlauge auf pH 5,0 eingestellt, auf -0°C abkühlt und mit Stick-
stoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-
15 methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet.
Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit
einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde
auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

20

Beispiel 4:

Polymer 7 - Amphoteres Terpolymer mit Natriumacrylat/DIMAPA-Quat

- 25 In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 160,0 g 50 %-ige wässrige Acryla-
midlösung vorgelegt und mit 360,0g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt.
Nach der Zugabe von 400,0 g 60 %-iger DIMAPA-Quat-Lösung und 80,0 g Acrylsäure
wurde mit 59 g 50 %-iger Natronlauge auf pH 5,0 eingestellt, auf -0°C abkühlt und mit

- Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80°C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde
- 5 auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

Beispiel 5:

- 10 Polymer 8 - Amphoterer Terpolymere mit Natriumacrylat/ADAME-Quat

Die Synthese erfolgte wie in Beispiel 4, nur dass statt DIMAPA-Quat 300,0 g ADAME-Quat (80 %-ige Lösung) und 390,0 g Wasser verwendet wurden.

15

Beispiel 6:

Polymer 9

- 20 Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, nur dass 275,0 g ADAME-Quat, 360,0 g Acrylamid und 365,0 g Wasser eingewogen wurden.

Beispiel 7:

Polymer 10

- In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 334,4 g 50 %-ige wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 296,5 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt.
- 30 Nach der Zugabe von 354,6 g 60 %-ige DIMAPA-Quat Lösung wurde mit 8,0 g 50 %-iger Schwefelsäure und 0,30 g Ameisensäure auf pH 5,0 eingestellt; auf -5°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80°C. Das Polymer wurde mit ei-

nem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

5. Beispiel 8:

Polymer 11

Die Polymerisation erfolgte wie in Beispiel 7 beschrieben, nur wurden 240 g Acrylamidlösung, 285,3 g Wasser und 466,7 g DIMAPA-Quat verwendet. Zudem wurde die Polymerisation bei 7,5 °C gestartet.

Beispiel 9:

Polymer 12

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 8 durchgeführt, nur dass bei 0 °C gestartet wurde, um eine höhere Viskosität zu erhalten.

Beispiel 10:

Polymere 13 und 14

Die Synthese erfolgte wieder wie in Beispiel 1 beschrieben, nur wurden die kationischen Monomere und Wassermengen wie in der Tabelle beschrieben verändert.

Polymer	kationische Monomere	Einwaage Adame-Q	Einwaage DIMAPA-Q	Einwaage Wasser
13	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 30/30	133,0 g	177,3 g	355,3 g
14	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 15/45	66,5 g	266,0 g	333,1 g

Beispiel 11:

Polymer 15

5

Die Synthese erfolgte wieder wie in Beispiel 6 beschrieben, nur wurde bei 5 °C gestartet.

Eigenschaften der Polymere

10

Polymer	Viskosität	Gelgehalt
1	550 mPas	5 mL
2	530 mPas	10 mL
3	570 mPas	12 mL
4	520 mPas	15 mL
5	320 mPas	15 mL
6	570 mPas	20 mL
7	520 mPas	25 mL
8	800 mPas	5 mL
9	570 mPas	35 mL
10	475 mPas	15 mL
11	200 mPas	10 mL
12	460 mPas	12 mL
13	580 mPas	5 mL
14	530 mPas	10 mL
15	500 mPas	8 mL

Anwendungstechnische Tests

Hydrolysetests: Verlauf der Kationenaktivität in Abhängigkeit von der Zeit (pH: 9, RT)

5

Polymer	Kationenaktivität nach 1h	Kationenaktivität nach 1d	Kationenaktivität nach 3 d
1	28.6	<1	<1
2	31.9	15.6	5,5
3	37.7	28,3	9,5
4	47.8	43.7	39.9

Gemessen mit Mutek PCD

Entwässerung von kommunalem Klärschlamm nach der Siebtestmethode

5

Polymer	Dosierung (kg/t TS)	Filtrationszeit (s)	Trübung ()	Standzeit der Polymerlösung (h)
1	3.9	29	14	1
2	3.9	32	12	1
3	3.9	27	14	1
4	3.9	29	13	1
5	16.7	150	14	1
1	4.5	8	33	1
2	4.5	17	30	1
3	4.5	7	37	1
4	4.5	10	32	1
1	4.5	53	21	72
2	4.5	45	25	72
3	4.5	15	30	72
4	4.5	16	28	72

Glühverlust: 50.5%

Trockensubstanz des Schlammes (TS): 31kg/m³

El. Leitfähigkeit: 8.3 mS/cm³

10

Fischtoxizität von Polymeren (OECD 203) nach 72 h bei RT

Polymer	Toxizität LC ₅₀ (mg/l)
1	>100
2	>100
3	>100
4	<10
5	>100 *

* keine Hydrolyse

Entwässerung von kommunalem Klärschlamm nach Siebtestmethode

Polymer	Dosierung (kg/t TS)	Filtrationszeit (s)	Trübung ()	Standzeit der Polymerlösung (h)
10 ¹⁾	3.3	19	25	1
13 ¹⁾	3.3	18	21	1
14 ¹⁾	3.3	16	23	1
9 ¹⁾	3.3	17	18	1
5 ¹⁾	16.7	150	14	1
3 ¹⁾	3.3	24	15	1
12 ¹⁾	3.3	42	12	1
10 ²⁾	3.1	25	22	1
15 ²⁾	3.1	17	23	1
13 ²⁾	3.1	16	22	1
8 ²⁾	3.1-6.2	Keine Flockenbildung	-	1
7 ²⁾	6.2	26	12	1

5

1): Glühverlust: 57,3% Trockensubstanz des Schlammes (TS): 30kg/m³;
El. Leitfähigkeit: 6.3 mS/cm³

10

2): Glühverlust : 55.9% Trockensubstanz des Schlammes (TS): 26 kg/m³;
El. Leitfähigkeit: 6.4 mS/cm³

Patentansprüche

Anspruch 1:

- 5 Polyelektrolyte erhältlich durch Polymerisation der Monomeren von (Meth)acrylamid, einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat, einem (Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch einen Toxizitätsindex

10
$$F_1 = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$$

mit

Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers

Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers gekennzeichnet ist.

15

Anspruch 2:

Polyelektrolyte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Gesamtladung von 1 bis 99 mol-% aufweisen.

20

Anspruch 3:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Terpolymere eine Lösungsviskosität von 10 bis 2000 mPas aufweisen.

Anspruch 4:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternierte Acrylamidderivat 3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert (DIMAPA-Quat) ist.

Anspruch 5:

- 30 Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternierte Acrylsäurederivat 2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde (ADAME-Quat) ist.

Anspruch 6:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Terpolymere 0,1 bis 20 % eines hochkationischen, niedrigmolekularen Polyelektolyten
5 enthalten.

Anspruch 7:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Terpolymere handelt, die durch Polymerisation der Monomeren von (Meth)acrylamid,
10 einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem (Meth)acrylsäurederivat, und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich sind.

Anspruch 8:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Polymere nach dem Verfahren der Gelpolymerisation erfolgt.
15

Anspruch 9:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Polymere nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation erfolgt.
20

Anspruch 10:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Polymere nach dem Verfahren der Suspensionspolymerisation erfolgt.
25

Anspruch 11:

Verwendung der Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Entwässerung von Klärschlämmen

30 Anspruch 12:

Verwendung der Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Reinigung von Abwässern oder Aufbereitung von Trinkwässern.

Anspruch 13:

Verwendung der Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Papier oder Karton.

5

Anspruch 14:

Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen dadurch gekennzeichnet, dass sie Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 enthalten.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft kationische wasserlösliche Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymer-
5 lymere, die durch Polymerisation der Monomeren von
(Meth)acrylamid, einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat, einem
(Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich
sind, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch einen Toxizitätsindex

10

$$F_i = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$$

mit

Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers

Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers

gekennzeichnet ist, deren Herstellung und Verwendung, sowie Wasser-in-Wasser-

15

Polymerdispersionen, die solche Polyelektrolyte enthalten ,

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.